



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월22일
(11) 등록번호 10-1738376
(24) 등록일자 2017년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/40 (2006.01) C08F 12/24 (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/40 (2013.01)
C08F 12/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7011192
(22) 출원일자(국제) 2013년10월01일
심사청구일자 2016년04월15일
(85) 번역문제출일자 2015년04월28일
(65) 공개번호 10-2015-0064150
(43) 공개일자 2015년06월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/076635
(87) 국제공개번호 WO 2014/054606
국제공개일자 2014년04월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-219657 2012년10월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070056889 A*
KR1020100019438 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에이제트 일렉트로닉 머티어리얼스 (룩셈부르크)
에스.에이.알.엘.
룩셈부르크 엘-1648 플레이스 기욤 II 46
(72) 발명자
야마모토 가즈마
일본 시즈오카켄 437-1412 가케가와시 치하마
3330 머크 퍼포먼스 머티어리얼스 매뉴팩처링
지.케이. 내
이시이 마사히로
일본 시즈오카켄 437-1412 가케가와시 치하마
3330 머크 퍼포먼스 머티어리얼스 매뉴팩처링
지.케이. 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 미세 레지스트 패턴 형성용 조성물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

[과제] 드라이 에칭 내성이 높은 패턴을 형성할 수 있는 미세 패턴 형성용 조성물과, 이를 사용한 제조 과정에서 의 배관 막힘이 적은 패턴 형성 방법의 제공.

[해결수단] 화학증폭형 레지스트 조성물을 사용하여 네거티브형 레지스트 패턴을 형성시키는 방법에서 레지스트 패턴을 굵게 함으로써 패턴을 미세화하기 위해 사용되는, 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체와, 상기 네거티브형 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 유기 용제를 포함하여 이루어지는 미세 패턴 형성용 조성물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법. 패턴 형성 방법에 있어서, 레지스트 조성물의 도포와 이의 미세 패턴 형성용 조성물을 동일한 도포 장치로 도포함으로써, 배관 막힘을 방지할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 20/30 (2013.01)

(72) 발명자

세키토 다카시

일본 시즈오카켄 437-1412 가케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티어리얼스 매뉴팩처링 지.케이.
내

야나기타 히로시

일본 시즈오카켄 437-1412 가케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티어리얼스 매뉴팩처링 지.케이.
내

나카스기 시게마사

일본 시즈오카켄 437-1412 가케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티어리얼스 매뉴팩처링 지.케이.
내

노야 고

일본 시즈오카켄 437-1412 가케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티어리얼스 매뉴팩처링 지.케이.
내

명세서

청구범위

청구항 1

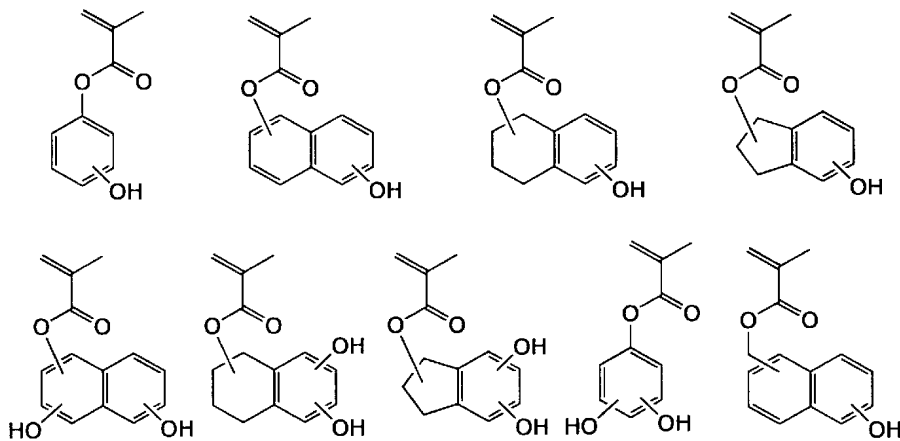
화학증폭형 레지스트 조성물을 사용하여 네거티브형 레지스트 패턴을 형성시키는 방법에서 레지스트 패턴을 굽게 함으로써 패턴을 미세화하기 위해 사용되는 미세 패턴 형성용 조성물로서,

상기 미세 패턴 형성용 조성물은 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체, 및 상기 네거티브형 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 유기 용제를 포함하고,

상기 유기 용제가 2-헵타논 또는 아세트산부틸을 포함하고,

상기 중합체를 구성하는 모든 반복 단위의 몰수를 기준으로 하여, 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위의 비율이 60몰% 이상이고,

상기 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위가 하기식:



으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 것인, 미세 패턴 형성용 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

- (1) 반도체 기판 위에 화학증폭형 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트 층을 형성하는 공정,
 - (2) 상기 포토레지스트 층으로 피복된 상기 반도체 기판을 노광하는 공정,
 - (3) 상기 노광 후에, 상기 포토레지스트 층을 유기 용제 현상액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 공정,
 - (4) 상기 포토레지스트 패턴의 표면에 제1항에 기재된 미세 패턴 형성용 조성물을 도포하는 공정,
 - (5) 도포된 포토레지스트 패턴을 가열하는 공정, 및
 - (6) 과잉의 미세 패턴 형성용 조성물을 세정하여 제거하는 공정
- 을 포함하는, 미세화된 네거티브형 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 4

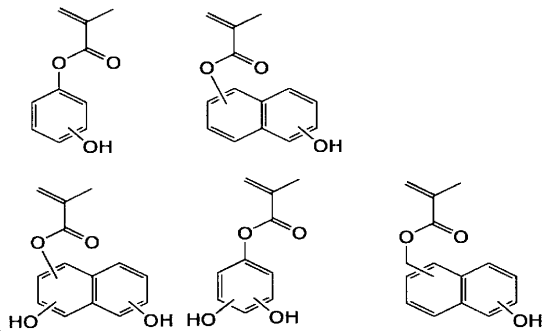
제3항에 있어서, 상기 공정(1)과 상기 공정(4)에서, 동일한 도포 장치를 사용하는, 방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 공정(6)에서 2-헵타논 또는 아세트산부틸을 사용하는, 방법.

청구항 6

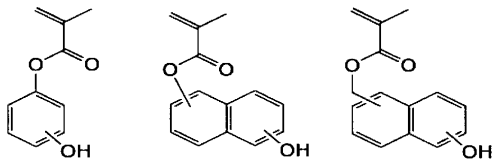
제1항에 있어서, 상기 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위가 하기식:



으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 것인, 미세 패턴 형성용 조성물.

청구항 7

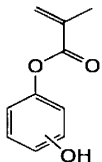
제1항에 있어서, 상기 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위가 하기식:



으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 것인, 미세 패턴 형성용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위가 하기식:



으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 것인, 미세 패턴 형성용 조성물.

청구항 9

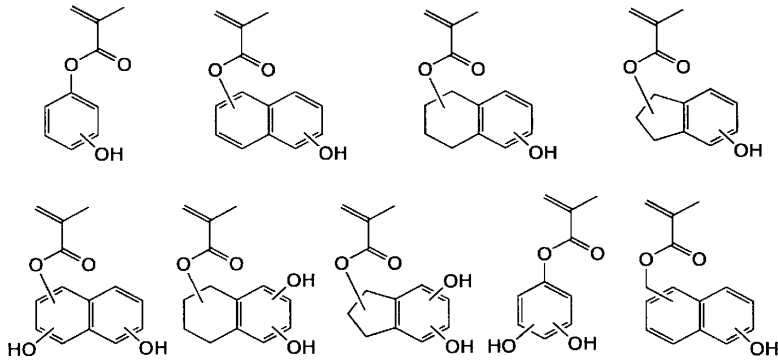
화학증폭형 레지스트 조성물을 사용하여 네거티브형 레지스트 패턴을 형성시키는 방법에서 레지스트 패턴을 굽게 함으로써 패턴을 미세화하기 위해 사용되는 미세 패턴 형성용 조성물로서,

상기 미세 패턴 형성용 조성물은 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체; 상기 네거티브형 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 유기 용제; 및 계면활성제, 살균제, 향균제, 방부제 및 곰팡이 방지제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의의 첨가제로 필수적으로 이루어지고,

상기 유기 용제가 2-헵타논 또는 아세트산부틸을 포함하고,

상기 중합체를 구성하는 모든 반복 단위의 몰수를 기준으로 하여, 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위의 비율이 60몰% 이상이고,

상기 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위가 하기식:



으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 것인, 미세 패턴 형성용 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 등의 제조 프로세스에서, 레지스트 패턴을 형성시킨 후, 추가로 이를 굽게 함으로써 미세한 사이즈의 레지스트 패턴을 얻기 위한 조성물, 및 이를 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LSI의 고집적화와 고속도화에 따라, 반도체 디바이스의 제조 과정에서의 레지스트 패턴의 미세화가 요구되고 있다. 일반적으로 레지스트 패턴은, 광 리소그래피 기술을 사용하여, 예를 들면 노광됨으로써 알칼리성 현상액에 대한 용해성이 높아지는 포지티브형 레지스트를 사용하고, 레지스트를 노광한 후에 알칼리성 현상액을 사용하여 노광된 부분을 제거하여, 포지티브형 패턴을 형성한다. 그러나, 미세한 레지스트 패턴을 안정적으로 얻기 위해서는 노광 광원과 노광 방법에 의존하는 부분이 크고, 이의 광원이나 방식을 제공할 수 있는 고가이고 특별한 장치나 주변 재료가 필요하여, 막대한 투자가 필요하다.

[0003] 이 때문에, 종래의 레지스트 패턴 형성 방법을 사용한 후, 보다 미세한 패턴을 얻기 위한 다양한 기술이 검토되고 있다. 이 중에서 실용적인 방법은, 종래의 방법으로 안정적으로 얻어지는 범위에서 형성된 레지스트 패턴에 수용성의 수지 및 필요에 따라 첨가제를 포함하는 조성물(이하, 간단히 미세 패턴 형성용 조성물이라고 하는 경우가 있다)을 덮고, 레지스트 패턴을 굽게 하여 홀 직경 또는 분리 폭을 미세화시키는 것이다.

[0004] 이러한 방법으로서, 예를 들면 이하와 같은 기술이 알려져 있다.

[0005] (1) 형성된 레지스트 패턴을 산에 의해 가교할 수 있는 미세 패턴 형성용 조성물로 덮고, 가열에 의해 레지스트 패턴 중에 존재하는 산을 확산시키고, 레지스트와의 계면에 가교층을 레지스트 패턴의 피복층으로서 형성시키고, 현상액으로 비가교 부분을 제거함으로써 레지스트 패턴을 굽게 하여, 레지스트 패턴의 홀 직경 또는 분리 폭이 미세화되는 방법(특허문헌 1 및 2 참조).

[0006] (2) 형성된 레지스트 패턴에, (메타)아크릴산 단량체와 수용성 비닐 단량체 로 이루어진 공중합체를 포함하는 미세 패턴 형성용 조성물 레지스트 패턴에 도포하고, 열처리에 의해, 레지스트 패턴을 열 수축시켜 패턴을 미세화시키는 방법(특허문헌 3 참조).

[0007] (3) 아미노기, 특히 1급 아민을 포함하는 중합체를 함유하는 포토레지스트 패턴을 피복하기 위한 수용성 미세 패턴 형성용 조성물(특허문헌 4 참조).

[0008] 이들 방법에서, 기판 위에 레지스트 조성물을 도포하는 공정과, 레지스트 패턴 표면에 미세 패턴 형성용 조성물

을 도포하는 공정의 2회 도포 조작이 실시된다. 이러한 경우, 공정 설비의 간략화를 위해, 2회의 도포 조작을 동일한 도포 장치를 사용하여 실시되는 경우가 많다. 또한, 레지스트 패턴의 제조는 클린룸 내에서 실시되는 것이 일반적이지만, 도포 장치를 겸용할 수 있으면 한정된 클린룸 내의 스페이스를 절약할 수 있다.

[0009] 그런데, 본 발명자들의 검토에 의하면, 레지스트 조성물의 도포와 미세 패턴 형성용 조성물의 도포를 동일한 도포 장치에 의해 실시하면 문제가 일어날 수 있는 것이 판명되었다. 즉, 도포 장치에서는 조성물의 도포를 실시하면, 일반적으로 과잉의 조성물이 폐액으로서 배출된다. 또한, 에지 린스액 등의 세정액에 의해 과잉의 조성물이 제거될 때, 조성물과 세정액의 혼합물도 폐액으로서 배출된다. 이 폐액은 배관을 통과하여 장치 밖으로 배출되지만, 그때마다 배관 세정을 실시하지 않는 한 폐액이 배관내에 부착되어 잔류하는 것이 일반적이다. 이 때문에, 레지스트 조성물의 도포와 미세 패턴 형성용 조성물을 동일한 도포 장치로 도포하는 경우, 배관내에서 레지스트 조성물과 미세 패턴 형성용 조성물이 접촉한다. 이때, 종래의 미세 패턴 형성용 조성물에서는 고형물이 석출하는 경우가 있었다. 그러한 고형물이 발생하면, 배관의 막힘이 일어나므로 생산성이 저하하여 이의 개량이 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 특개평10-73927호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 특개2005-300853호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 특개2003-84459호
(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 특개2008-518260호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 과제를 감안하여, 종래의 미세 패턴 형성용 조성물과 동등 이상의 미세 패턴을 형성할 수 있는 동시에, 일반적인 포토레지스트 조성물과의 상용성이 우수한 미세 패턴 형성용 조성물을 제공하려 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 의한 미세 패턴 형성용 조성물은, 화학증폭형 레지스트 조성물을 사용하여 네거티브형 레지스트 패턴을 형성시키는 방법에서 레지스트 패턴을 굵게 함으로써 패턴을 미세화하기 위해 사용되는 것으로, 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체와, 상기 네거티브형 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 유기 용제를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명에 의한 네거티브형 레지스트 패턴의 형성 방법은,

[0014] (1) 반도체 기판 위에 화학증폭형 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트 층을 형성하는 공정,

[0015] (2) 상기 포토레지스트 층으로 피복된 상기 반도체 기판을 노광하는 공정,

[0016] (3) 상기 노광 후에 유기 용제 현상액으로 현상하는 공정,

[0017] (4) 상기 포토레지스트 패턴의 표면에 상기 미세 패턴 형성용 조성물을 도포하는 공정,

[0018] (5) 도포 완료의 포토레지스트 패턴을 가열하는 공정, 및

[0019] (6) 과잉의 미세 패턴 형성용 조성물을 세정하여 제거하는 공정

[0020] 을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 레지스트 패턴을 굵게 함으로써 보다 미세한 패턴을 형성 할 수 있는 미세 패턴 형성용 조성

물이 제공된다. 이 미세 패턴 형성용 조성물에 의해 형성된 레지스트 패턴은, 종래의 미세 패턴 형성용 조성물을 사용하여 형성시킨 레지스트 패턴과 동등 이상의 높은 드라이 에칭 내성을 구비하고 있는 것이다. 또한, 본 발명에 의한 미세 패턴 형성용 조성물은, 포토레지스트 조성물의 도포에 사용된 도포 장치와 동일한 도포 장치를 사용하는 경우, 포토레지스트 조성물과 본 발명에 의한 미세 패턴 형성용 조성물이 혼합해도 고형분을 석출하지 않으므로 배판 막힘이 일어나기 어려워 효율적으로 반도체 소자를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

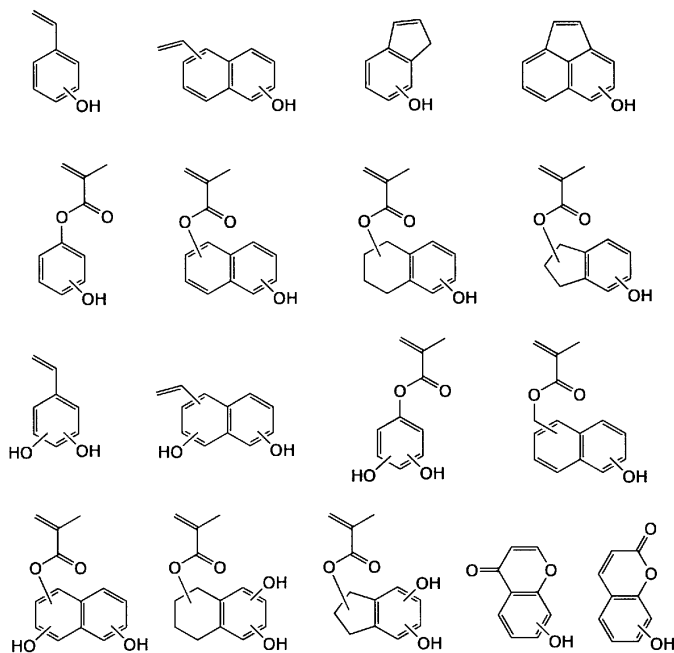
[0022] 이하에 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명하면 이하와 같다.

[0023] 미세 패턴 형성용 조성물

[0024] 본 발명에 의한 미세 패턴 형성용 조성물은, 특정한 구조를 포함하는 중합체와 용제를 포함하여 이루어진다. 본 발명에 사용되는 중합체는 반복 단위 중에 하이드록시아릴기를 포함하는 것이다. 여기서 하이드록시아릴기는, 벤젠 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격 등 방향환을 포함하는 골격에 하나 이상의 하이드록시기(-OH)가 결합한 것이다. 중심이 되는 골격은 방향족을 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 용제에 대한 용해성 등의 관점에서 벤젠 골격 또는 나프탈렌 골격인 것이 바람직하다. 또한, 하이드록시기는 2 이상 결합해도 좋다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 하이드록시기 이외의 치환기가 결합해도 좋다. 구체적으로는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복시기, 설폰기, 및 아미노기 등을 들 수 있다. 또한, 아릴기를 구성하는 2개의 탄소 원자에 결합한 탄화수소쇄가 환상 구조를 형성해도 좋다.

[0025] 이러한 하이드록시아릴기는 중합체의 주쇄 또는 측쇄 중 어느 한 부분에 존재해도 좋다.

[0026] 이러한 반복 단위로서는, 구체적으로 하기의 단량체에 유래하는 것을 들 수 있다.



[0027] 즉, 이들 단량체를 중합시킴으로써, 본 발명에 사용하는 중합체를 제조할 수 있다. 하이드록시아릴기를 포함하는 단량체는 이들에 한정되지 않고, 방향족 환에 다수의 하이드록시기가 결합하고 있는 것이거나, 그 외의 치환기가 결합해도 좋다.

[0028] 본 발명에서의 중합체는 하이드록시아릴기를 포함하는 반복 단위만으로 구성되어 있어도 좋지만, 그 외의 반복 단위를 포함해도 좋다. 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알코올 등에 유래하는 반복 단위를 포함해도 좋다. 이러한 경우, 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위의 비율이 많은 쪽이 본 발명의 효과가 현저해지는 경향이 있다. 이 때문에, 중합체를 구성하는 모든 반복 단위의 몰 수를 기준으로 하여, 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위의 비율이 60몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0029] 또한, 본 발명에 있어서 중합체를 2종류 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이때, 하이드록시아릴기를 갖는 반복 단위의 비율이 낮은 중합체나, 하이드록시아릴기를 전혀 포함하지 않는 중합체를 조합하는 것도 가능하다. 그

러나, 본 발명에 의한 효과를 확보하기 위해서는, 모든 중합체의 반복 단위수의 총 수를 기준으로 하여, 하이드록시아틸기를 갖는 반복 단위의 비율이 상기한 비율인 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 본 발명에서 사용되는 중합체의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 중량 평균 분자량이 일반적으로 3,000 내지 200,000, 바람직하게는 5,000 내지 150,000의 범위에서 선택된다. 또한, 본 발명에서 중량 평균 분자량이란, 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산 평균 중량 분자량을 말한다.

[0032] 또한, 용제로서는 미세 패턴 형성용 조성물을 도포하기에 앞서 형성되는 레지스트 패턴을 용해시키지 않은 것이 사용된다. 구체적으로는, 케톤류, 에스테르류 등 유기 용매로부터 레지스트 패턴의 용해성을 고려하면서 선택할 수 있다. 구체적으로는, 2-헵타논, 메틸이소부틸케톤(이하, MIBK라고 한다), 아세트산부틸, 아세트산프로필, 및 아세트산펜틸 등을 들 수 있다. 이들 중 특히 2-헵타논, 아세트산부틸이 바람직하다. 레지스트 패턴을 용해시키기 쉬운 락트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, PGMEA라고 한다), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(이하, PGME라고 한다), 사이클로헥산온 등은 적당하지 않다.

[0033] 본 발명에 의한 미세 패턴 형성용 조성물은 상기한 바와 같은 특정한 구조를 포함하는 중합체를 포함하는 것이지만, 중합체의 농도는 대상이 되는 레지스트 패턴의 종류나 사이즈, 목적으로 하는 패턴 사이즈 등에 따라 임의로 선택할 수 있다. 그러나, 상기의 특정한 구조를 포함하는 중합체의 농도는 조성물의 전중량을 기준으로 하여 일반적으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 1.0 내지 7.0중량%가 된다.

[0034] 본 발명에 의한 미세 패턴 형성용 조성물은 필요에 따라 그 외의 첨가제를 포함할 수도 있다. 이러한 첨가제로서는 계면활성제, 살균제, 향균제, 방부제, 및 곰팡이 방지제를 들 수 있다.

[0035] 패턴 형성 방법

[0036] 다음에, 본 발명에 의한 미세한 레지스트 패턴의 형성 방법에 대해 설명한다. 본 발명의 미세 패턴 형성용 조성물이 적용되는 대표적인 패턴 형성 방법은, 예를 들면 다음과 같은 방법을 들 수 있다.

[0037] 우선, 필요에 따라 전처리된, 실리콘 기판 등 기판의 표면에 화학증폭형 포토레지스트를 스핀 코트법 등 종래부터 공지된 도포법에 의해 도포하여, 화학증폭형 포토레지스트 층을 형성시킨다. 화학증폭형 포토레지스트의 도포에 앞서 반사 방지막을 기판 표면에 형성시켜도 좋다. 이러한 반사 방지막에 의해 단면 형상 및 노광 마진을 개선할 수 있다.

[0038] 본 발명의 패턴 형성 방법에는 종래 알려져 있는 어느 화학증폭형 포토레지스트를 사용할 수 있다. 화학증폭형 포토레지스트는 자외선 등 광의 조사에 의해 산을 발생시키고, 이 산의 촉매 작용에 의한 화학 변화에 의해 광조사 부분의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 올려 패턴을 형성하는 것으로, 예를 들면, 광 조사에 의해 산을 발생시키는 산 발생 화합물과, 산의 존재하에 분해하여 페놀성 수산기 또는 카르복실기와 같은 알칼리 가용성기가 생성되는 산 감응성기 함유 수지로 이루어지는 것, 알칼리 가용 수지와 가교제, 산 발생제로 이루어지는 것을 들 수 있다.

[0039] 본 발명에서는, 유기 용제 현상액을 사용하여 알칼리 가용성기가 생성되어 있지 않은 개소를 제거하는 방법에 의해 형성된 포토레지스트 패턴을 사용하고 있다. 따라서, 통상의 알칼리성 현상액으로 현상한 경우에는 포지티브형으로서 기능하는 화학증폭형 포토레지스트를 사용하여, 노광 부분이 패턴으로서 남는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하고 있다.

[0040] 기판 위에 형성된 화학증폭형 포토레지스트 층은, 필요에 따라, 예를 들면 핫플레이트 위에서 프리베이크되어 화학증폭형 포토레지스트 층의 용제가 제거되어, 두께가 통상 50nm 내지 500nm 정도인 포토레지스트 막이 된다. 프리베이크 온도는 사용하는 용제 또는 화학증폭형 포토레지스트에 의해 상이하지만, 통상 50 내지 200℃, 바람직하게는 70 내지 150℃ 정도의 온도에서 실시된다.

[0041] 포토레지스트 막은 그 후에 고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 초고압 수은 램프, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, 연X선 조사 장치, 전자선 묘화 장치 등 공지된 조사 장치를 사용하며, 필요에 따라 마스크를 통해 노광이 실시된다.

[0042] 노광 후, 필요에 따라 베이킹을 실시한 후, 예를 들면 패들 현상 등의 방법으로 현상이 실시되어 레지스트 패턴이 형성된다. 본 발명에서는 레지스트의 현상은 유기 용제 현상액을 사용하여 실시된다. 유기 용제 현상액은, 노광에 의해 알칼리 수용액에 가용화된 포토레지스트 막 부분을 용해시키지 않고, 노광되어 있지 않은, 알칼리 수용액에 불용한 포토레지스트 막 부분을 용해시키는 효과가 있는 것이면 임의의 것을 사용할 수 있다. 일반적으로, 알칼리 수용액에 불용한 포토레지스트 막 부분은 유기 용제에 용해되기 쉽기 때문에, 비교적 넓은 범위에

서 유기 용제 현상액을 선택할 수 있다. 사용할 수 있는 유기 용제 현상액으로서 사용 가능한 유기 용제는 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아미드계 용제, 에테르계 용제 등의 극성 용제 및 탄화수소계 용제로부터 선택할 수 있다.

- [0043] 케톤계 용제로서는, 1-옥타논, 2-옥타논, 2-노나논, 2-노나논, 4-헵타논, 1-헥산온, 2-헥산온, 디이소부틸케톤, 사이클로헥산온, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0044] 에스테르계 용제로서는, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산이소프로필, n-아세트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 락트산에틸, 락트산부틸, 락트산프로필 등의 에스테르계 용제를 들 수 있다.
- [0045] 알코올계 용제로서는, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, sec-부틸알코올, n-헥실알코올, n-헵틸알코올 등의 알코올이나, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 등의 글리콜계 용제나, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메톡시메틸부탄올 등의 글리콜에테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0046] 에테르계 용제로서는, 상기 글리콜에테르계 용제 이외에, 디-n-프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다.
- [0047] 아미드계 용제로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 탄화수소계 용제로서는, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소계 용제를 들 수 있다.
- [0049] 또한, 이들 유기 용제는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 물 등의 무기 용제를 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0050] 현상 처리 후, 린스액을 사용하여 레지스트 패턴의 린스(세정)가 실시되는 것이 바람직하다. 본 발명에서의 린스 공정에서는, 알칸계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아미드계 용제 및 에테르계 용제로부터 선택되는 적어도 1종류의 유기 용제를 함유하는 린스액을 사용하여 세정하는 것이 바람직하다.
- [0051] 현상 후의 린스 공정에서 사용되는 린스액으로서, 예를 들면, n-헥실알코올, n-헵틸알코올, 벤질알코올 등을 들 수 있다. 이들 용제는 복수 혼합해도 좋고, 상기 이외의 용제나 물과 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0052] 린스액 중의 함수율은 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 특히 바람직하게는 3질량% 이하이다. 함수율을 10질량% 이하로 함으로써, 양호한 현상 특성을 얻을 수 있다. 린스액에는 계면활성제를 적당량 더 첨가하여 사용할 수도 있다.
- [0053] 계속해서, 본 발명에 의한 미세 패턴 형성용 조성물을 적용하여 패턴의 미세화를 실시하나, 이에 앞서, 레지스트 패턴의 표면에 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 물이나 유기 용제를 도포할 수 있다. 이러한 처리에 의해, 조성물의 도포성을 개량하고, 조성물을 균일하게 도포할 수 있다. 즉, 조성물에 계면활성제 등의 도포성을 개량하기 위한 첨가제를 사용하지 않고 도포성을 개량할 수 있다. 이러한 처리는 프리웨트 처리라고 불리는 경우가 있다.
- [0054] 이어서, 상기 레지스트 패턴을 닦도록 본 발명에 의한 미세 패턴 형성용 조성물을 도포하고, 레지스트 패턴과 미세 패턴 형성용 조성물의 상호 작용에 의해, 레지스트 패턴을 굽게 한다. 여기서 일어나는 상호 작용은, 중합체가 레지스트에 침투하거나 부착하는 것이라고 생각되며, 그에 의해 레지스트 패턴이 굽어지는 것이라고 생각된다.
- [0055] 즉, 레지스트 패턴의 표면 중, 형성된 홈이나 구멍의 내벽에 본 발명에 의한 미세 패턴 형성 조성물이 침투 또는 부착 등으로 패턴이 굽어지고, 그 결과 레지스트 패턴간의 폭이 좁아지고, 레지스트 패턴의 피치 사이즈 또는 홀 개구 사이즈를 실효적으로 한계 해상 이하로 미세화하는 것이 가능해진다.
- [0056] 본 발명에 의한 패턴 형성 방법에 있어서 미세 패턴 형성용 조성물을 도포하는 방법은, 예를 들면 포토레지스트 수지 조성물을 도포할 때에 종래부터 사용되고 있는 스핀 코트법 등 임의의 방법을 사용할 수 있다.
- [0057] 미세 패턴 형성용 조성물이 도포된 후의 레지스트 패턴은 필요에 따라 프리베이크된다. 프리베이크는, 일정한

온도로 가열함으로써 실시해도, 단계적으로 온도를 승온시키면서 가열함으로써 실시해도 좋다. 미세 패턴 형성용 조성물을 도포한 후의 가열 처리의 조건은, 예를 들면 40 내지 200℃, 바람직하게는 80 내지 160℃의 온도, 10 내지 300초, 바람직하게는 30 내지 120초 정도이다. 이러한 가열은 중합체의 레지스트 패턴에 대한 침투나 부착을 촉진하는 것이다.

[0058] 미세 패턴 형성용 조성물의 도포 및 가열 후에, 레지스트 패턴은 굽고, 레지스트 패턴의 라인 폭은 굽어지며, 홀 패턴의 구멍 직경은 작아진다. 이러한 치수의 변화량은, 가열 처리의 온도와 시간, 사용하는 포토레지스트 수지 조성물의 종류 등에 따라 적절히 조정할 수 있다. 따라서, 레지스트 패턴을 어느 정도까지 미세화시킬지, 바꿔 말하면 레지스트 패턴의 라인 폭을 어느 정도 넓히고, 홀 패턴의 구멍 직경을 어느 정도 작게 하는 것이 필요한지에 따라, 이들 모든 조건을 설정하면 좋다. 그러나, 레지스트 패턴의 치수 변화량은 미세 패턴 형성용 조성물의 적용 전후의 차이가 5 내지 30nm로 하는 것이 일반적이다.

[0059] 레지스트 패턴을 실질적으로 미세화시킨 후, 레지스트에 대해 작용하지 않은 과잉의 미세 패턴 형성용 조성물을, 필요에 따라 물이나 용제에 의해 린스 처리하여 제거할 수 있다. 이러한 린스 처리를 위해 사용되는 물 또는 용제로서는, 레지스트 패턴에 침투 또는 부착된 미세 패턴 형성 조성물에 대해서는 용해성이 낮고, 침투되어 있지 않은, 또는 부착되어 있지 않은 과잉의 조성물에 대해서는 용해성이 높은 것이 선택된다. 보다 바람직한 것은 미세 패턴 형성용 조성물에 사용되고 있는 용제, 특히 순수(純水)를 린스 처리에 사용하는 것이 바람직하다.

[0060] 이렇게 하여 수득된 레지스트 패턴은, 현상 직후의 레지스트 패턴이 미세 패턴 형성용 조성물의 작용에 의해 패턴의 치수가 변화되고, 실질적으로 미세화되어 있다. 그리고, 본 발명에 의한 미세화 패턴 형성용 조성물을 사용하여 제조된 레지스트 패턴은 반도체 소자의 제조에 있어서, 보다 미세한 패턴을 갖는 반도체 소자 등의 제조에 유용한 것이다.

[0061] 본 발명을 모든 예를 사용하여 설명하면 이하와 같다.

[0062] 레지스트 패턴 형성에

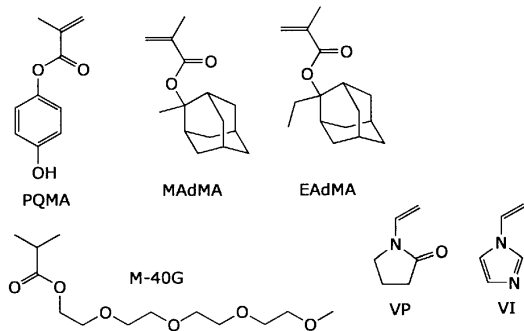
[0063] 스핀 코터(도쿄อิเล็ก트론 가부시기가이샤 제조)로, 하층 반사 방지막 AZ ArF-1C5D(상품명, AZ일렉트로닉머티리얼즈 가부시기가이샤 제조)를 8인치 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 200℃로 60초간 베이킹을 실시하여, 막 두께 37nm의 반사 방지막을 수득하였다. 그 위에 감광성 수지 조성물 AZ AX2110P(상품명, AZ일렉트로닉머티리얼즈 가부시기가이샤 제조)를, 110℃로 60초간 베이킹을 실시하여 120nm의 막 두께를 수득하였다. 수득된 웨이퍼를 ArF선(193nm)의 노광 파장을 갖는 노광 장치(가부시기가이샤 니콘 제조)를 사용하여 패턴 노광을 실시하고, 110℃로 60초간 베이킹하였다. 또한, 2-헥타논을 현상액으로서 30초간 현상 처리(네거티브형 현상)를 실시하여, 피치 110nm, 홀 사이즈 60nm의 레지스트 패턴을 수득하였다.

[0064] 중합체 합성에 (PQMA/MAdMA (80/20) 공중합체의 합성)

[0065] 교반기, 응축기 및 온도 제어 장치를 부착한 반응기에 메틸아밀케톤(2100부), 4-하이드록시페닐메타크릴레이트(PQMA, 670부), 2-메틸아다만탄-2-일메타크릴레이트(MAdMA, 220부), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸이소부티레이트)(라디칼 중합 개시제, 9부)를 투입하고, 용해시켜 단량체 용액을 조제하고, 질소 가스로 30분간 퍼지하였다. 또한, 80℃로 유지된 가열 장치에 반응기를 넣어, 단량체 용액을 80℃로 6시간 유지하였다.

[0066] 실온에 냉각한 후, n-헥탄(15000부)에 투입하여, 침전을 형성시켰다. 수득된 백색 침전물을 감압 여과로 단리하였다. 침전물을 테트라하이드로푸란(2000부)에 용해시켰다. 수득된 용액을 n-헥탄(15000부)에 투입하여, 침전을 형성시켰다. 수득된 백색 침전물을 감압 여과로 단리하고, 진공 오븐 속에서 밤새 50℃로 건조시켜, 백색 분체상의 PQMA/MAdMA(80/20) 공중합체를 수득하였다.

[0067] 단량체의 종류 또는 배합비를 변경한 것 이외에는 동일하게 하여, 표 1에 기재된 중합체를 합성하였다. 또한, 공중합체의 합성에 사용한 단량체는 이하와 같다.



[0068]

[0069]

미세 패턴 형성용 조성물의 조제

[0070]

각종 중합체를 각종 용매에 용해시켜 미세 패턴 형성용 조성물을 조제하였다. 각각의 조성물에 포함되는 성분 및 이의 함유량은 표 1에 기재된 바와 같았다.

[0071]

홀 패턴 축소량의 측정

[0072]

조제된 조성물을 레지스트 패턴 1에 스핀 코터를 사용하여 도포하고, 130℃로 60초간 가열한 후, 2-헵타논에 의해 세정하고, 건조시켰다. 수득된 홀 패턴의 치수를 측정하여, 미세 패턴 형성용 조성물에 의한 홀 패턴의 축소량을 측정하였다. 또한, 형성된 미세 패턴 형상을 목시(目視)로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.

[0073]

A: 패턴 형상이 직사각형이다.

[0074]

B: 형상이 변형되어 있지만 패턴 형상을 확인할 수 있다.

[0075]

C: 패턴이 무너져 있는 상태로, 형상을 확인할 수 없다.

[0076]

용해성의 평가

[0077]

레지스트 조성물로서, 감광성 수지 조성물 AZ AX2110P(이하, 레지스트 1이라고 한다) 및 AZ AX1120P(이하, 레지스트 2라고 한다)(모두 상품명, AZ일렉트로닉머티리얼즈 가부시키키가이샤 제조)를 준비하였다. 이들 조성물 50g과 미세 패턴 형성용 조성물 50g을 혼합하여 1시간 진탕한 후, 혼합물의 상태를 목시 평가하였다. 평가 기준은 이하에 기재한 바와 같이 하였다.

[0078]

A: 혼합물이 투명하고, 침전, 부유물이 확인되지 않는다.

[0079]

B: 혼합물에 불투명함이 확인되지만, 침전물 또는 부유물은 확인되지 않는다.

[0080]

C: 혼합물 중에 침전물 또는 부유물이 확인된다.

[0081]

얻어진 결과는 표 1에 기재한 바와 같았다.

표 1

| | 중합체 종류 (단량체 및 구성비) | 용제 | 축소량 (nm) | 용해성 | | 패턴 형상 |
|--------|-----------------------|---------|-------------|--------|--------|----------|
| | | | | 레지스트 1 | 레지스트 2 | |
| 실시예 1 | PQMA(100) | 2-헥타논 | 5 | A | A | A |
| 실시예 2 | PQMA(80)/MAdMA(20) | 2-헥타논 | 8 | A | A | A |
| 실시예 3 | PQMA(65)/MAdMA(35) | 2-헥타논 | 3 | A | A | A |
| 실시예 4 | PQMA(80)/EAdMA(20) | 2-헥타논 | 12 | A | A | A |
| 실시예 5 | PQMA(80)/M-40G(20) | 2-헥타논 | 10 | A | A | A |
| 실시예 6 | 폴리하이드록시스티렌 | 2-헥타논 | 8 | A | A | A |
| 실시예 7 | PQMA(100) | 2-헥타논 | 5 | A | A | A |
| 실시예 8 | PQMA(80)/MAdMA(20) | 아세트산부틸 | 9 | A | A | A |
| 실시예 9 | PQMA(65)/MAdMA(35) | 아세트산부틸 | 4 | A | A | A |
| 실시예 10 | PQMA(80)/EAdMA(20) | 아세트산부틸 | 13 | A | A | A |
| 실시예 11 | PQMA(80)/M-40G(20) | 아세트산부틸 | 10 | A | A | A |
| 실시예 12 | 폴리하이드록시스티렌 | 아세트산부틸 | 8 | A | A | A |
| 실시예 13 | PQMA(80)/MAdMA(20) | 아세트산프로필 | 8 | A | A | B |
| 실시예 14 | PQMA(80)/MAdMA(20) | 아세트산펜틸 | 7 | A | A | B |
| 실시예 15 | PQMA(80)/MAdMA(20) | 아세트산에틸 | 8 | A | A | B |
| 실시예 16 | PQMA(80)/MAdMA(20) | MIBK | 8 | A | A | B |
| 비교예 1 | VP(50)/VI(50) | 물 | 6 | C | C | A |
| 비교예 2 | PQMA/MAdMA | 락트산에틸 | N/A | A | A | C |
| 비교예 3 | PQMA(80)/MAdMA(20) | PGME | N/A | A | A | C |
| 비교예 4 | PQMA(80)/MAdMA(20) | PGMEA | N/A | A | A | C |
| 비교예 5 | PQMA(80)/MAdMA(20) | 사이클로헥산온 | N/A | A | A | C |

[0082]

[0083] 표 중, N/A는 측정 불가능한 것을 나타낸다.

[0084] 드라이 에칭 내성의 평가

[0085] 스핀 코터(도쿄일렉트론 가부시기가이샤 제조)로, 감광성 수지 조성물(상품명, AZ일렉트로닉머티리얼즈 가부시기가이샤 제조)을 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 130℃로 60초간 베이킹을 실시하여, 막 두께 F1(레지스트)을 측정하였다. 다음에 드라이 에칭 장치(가부시기가이샤 알백 제조)를 사용하여 에칭을 실시한 후에, 드라이 에칭 후의 막 두께 F2(레지스트)를 측정하였다.

[0086] 또한, 동일한 조건으로, 실리콘 웨이퍼에 각 미세 패턴 형성용 조성물을 도포하고, 감광성 수지 조성물의 경우와 같이 드라이 에칭의 전후에서의 막 두께 F1 및 F2를 측정하였다.

[0087] 이들 측정값을 사용하여, 이하의 식으로부터 각각의 드라이 에칭 내성을 산출하였다.

[0088] (에칭 내성) = (F1 - F2) / (F1(레지스트1) - F2(레지스트1))

[0089] 얻어진 결과는 표 2에 기재된 바와 같았다.

표 2

| | 중합체 종류 (단량체 및 구성비) | 드라이 에칭 |
|--------|-----------------------|-----------|
| 실시예 17 | PQMA(100) | 0.60 |
| 실시예 18 | PQMA(80)/MAdMA(20) | 0.64 |
| 실시예 19 | PQMA(65)/MAdMA(35) | 0.83 |
| 실시예 20 | PQMA(80)/EAdMA(20) | 0.73 |
| 실시예 21 | PQMA(80)/M-40G(20) | 0.95 |
| 실시예 22 | 폴리하이드록시스티렌 | 0.52 |
| 비교예 6 | VP(50)/VI(50) | 1.10 |
| 참조예 | 레지스트 | 1.00 |

[0090]